

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-286295

(43)Date of publication of application : 10.10.2003

(51)Int.Cl.

C07F 19/00
B01J 31/22
B01J 31/24
// C07F 9/50
C07F 15/00

(21)Application number : 2002-270144

(71)Applicant :

SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.09.2002

(72)Inventor :

HIRAIKE HIROYUKI
MORITA TAKEHARU
OZAWA FUMIYUKI
KATAYAMA HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 2001301181 Priority date : 28.09.2001 Priority country : JP
2002012333 22.01.2002

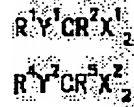
JP

(54) PROCESS FOR SYNTHESIS OF ORGANOMETALLIC COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for an effective and inexpensive synthesis of an organometallic compound useful as catalysts in production of polyolefins by ring-opening metathesis polymerization of olefins which have distortion in the molecule such as cyclopentadiene and synthesis of epothilones by ring closing metathesis or the like, using an easily obtainable substance with relatively simple chemical structure as a starting substance, free from possibility of existence of a vinyl compound containing hetero atoms or a vinyl compound a substitution product of the hetero compound, which are conventionally accompanied in the system as impurities.

SOLUTION: The process for synthesizing the organometallic compound comprises reacting the starting substance comprising a zerovalent transition metal complex (A) or a high-valence transition metal complex (A') with a compound (B) or (B') expressed by general formula (1) or (4) and a neutral ligand (C) or (C') under a nonreducing condition or reducing condition, in one step.



(1)

(4)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-286295

(P2003-286295A)

(43) 公開日 平成15年10月10日 (2003. 10. 10)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード (参考) |
|--------------------------------------|------|---------------|-------------|
| C 0 7 F 19/00 | | C 0 7 F 19/00 | 4 G 0 6 9 |
| B 0 1 J 31/22 | | B 0 1 J 31/22 | Z 4 H 0 5 0 |
| 31/24 | | 31/24 | Z |
| // C 0 7 F 9/50 | | C 0 7 F 9/50 | |
| 15/00 | | 15/00 | A |
| 審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 18 頁) 最終頁に続く | | | |

| | | | |
|--------------|-----------------------------|----------|-----------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2002-270144(P2002-270144) | (71) 出願人 | 000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 |
| (22) 出願日 | 平成14年9月17日 (2002. 9. 17) | (72) 発明者 | 平池 宏至 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2001-301181(P2001-301181) | (72) 発明者 | 森田 健晴 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 |
| (32) 優先日 | 平成13年9月28日 (2001. 9. 28) | (74) 代理人 | 100106596 弁理士 河備 健二 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2002-12333(P2002-12333) | | |
| (32) 優先日 | 平成14年1月22日 (2002. 1. 22) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 有機金属化合物の合成方法

(57) 【要約】



(4)

【課題】 ジシクロペンタジエンのような分子内に重みのあるオレフィンの開環メタセシス重合によるポリオレフィンの製造や、開環メタセシス反応によるエポチロン類の合成等に利用できる触媒として有用な有機金属化合物を、比較的簡単な化学構造であるため入手が容易な出発物質を用いて、効率よくかつ安価に、しかも従来法では不純物として同伴する恐れのあるビニルヘテロ化合物若しくは交換されたビニル化合物が系中に共存する可能性がなく合成できる方法の提供。

【解決手段】 ゼロ価の遷移金属錯体 (A) 又は高原子価の遷移金属錯体 (A') からなる出発物質に、下記の一般式 (1) 又は (4) で示される化合物 (B) 又は (B') と、中性配位子 (C) 又は (C') とを、非還元条件下又は還元条件下に一工程で反応させることを特徴とする有機金属化合物の合成方法にて提供。

【化1】



【化2】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゼロ価の遷移金属錯体 (A) からなる出発物質に、下記の一般式 (1) で示される化合物 (B) と中性配位子 (C) とを一工程で反応させることを特徴とする有機金属化合物の合成方法。

【化 1】



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 2~20 のアルケニル基、又は炭素数 6~20 のアリール基を表し、これらはさらに炭素数 1~5 のアルキル基、カルボキシ基、炭素数 1~5 のアルコキシ基、炭素数 1~5 のアルケニルオキシ基、炭素数 6~10 のアリールオキシ基、炭素数 1~6 のアルキルシリル基、炭素数 6~10 のアリールシリル基、炭素数 1~7 のアシル基、ヒドロキシ基、炭素数 0~10 のアミノ基、ハロゲン基、ニトロ基、アセチル基、又はアセトキシ基で置換されていてもよく、 Y^1 はカルコゲン原子、或いは次の式 (2) :

【化 2】



で表される窒素含有基又は次の式 (3) :

【化 3】



で表されるリン含有基を表し、 X^1 はハロゲン原子を表す。ただし、上記式中、 R^2 及び R^3 は R^1 と同義であり、 R^1 、 R^2 あるいは R^3 はいずれかが互いに結合していてもよい。)

【請求項 2】 高原子価の遷移金属錯体 (A') からなる出発物質に、下記の一般式 (4) で示される化合物 (B') と中性配位子 (C') とを還元条件下に一工程で反応させることを特徴とする有機金属化合物の合成方法。

【化 4】



(式中、 R^4 、 R^5 、 Y^2 及び X^2 は、それぞれ前述の R^1 、 R^2 、 Y^1 及び X^1 と同義であり、 R^3 、 R^4 あるいは R^5 はいずれかが互いに結合していてもよい。)

【請求項 3】 遷移金属錯体 (A) が、アレーン配位子とオレフィン配位子をもつことを特徴とする請求項 1 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 4】 オレフィン配位子が、環状オレフィン配位子であることを特徴とする請求項 3 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 5】 遷移金属錯体 (A') が、アレーン配位子をもつことを特徴とする請求項 2 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 6】 遷移金属錯体 (A) 又は (A') の中心金属が、VIA 族、VIIA 族、VIII 族、又は IB 族の遷移金属であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 7】 遷移金属錯体 (A) 又は (A') の中心金属が、ルテニウム又はオスミウムであることを特徴とする請求項 6 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 8】 式中の R^2 又は R^3 が、水素基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 9】 式中の R^1 、 R^2 あるいは R^3 が、フェニル基、又は炭素数 1~5 のアルキル基、カルボキシ基、炭素数 1~5 のアルコキシ基、炭素数 1~5 のアルケニルオキシ基、炭素数 6~10 のアリールオキシ基、炭素数 1~6 のアルキルシリル基、炭素数 6~10 のアリールシリル基、炭素数 1~7 のアシル基、ヒドロキシ基、炭素数 10 以下のアミノ基、ハロゲン基、ニトロ基、及びアセチル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 個の置換基によって置換されたフェニル基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 10】 式中の Y^1 又は Y^2 が、酸素原子、硫黄原子、又はセレン原子であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 11】 中性配位子 (C) 又は (C') が、3 級ホスフィン又はイミダゾリウム-2-イリデン化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 12】 上記還元条件が、還元剤を用いることによって行われることを特徴とする請求項 2 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 13】 上記還元剤が、典型元素又はそれを含む化合物であることを特徴とする請求項 12 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 14】 上記還元剤が、亜鉛であることを特徴とする請求項 13 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 15】 上記還元剤が、ナトリウム化合物であることを特徴とする請求項 13 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 16】 さらに、アルコールを還元助剤として共存させることを特徴とする請求項 2 に記載の有機金属化合物の合成方法。

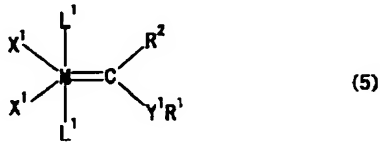
【請求項 17】 さらに、オレフィン化合物を還元助剤として共存させることを特徴とする請求項 2 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 18】 オレフィン化合物が、環状オレフィンであることを特徴とする請求項 17 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 19】 有機金属化合物が、下記の一般式 (5) で表される化合物であることを特徴とする請求項

1 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【化 5】

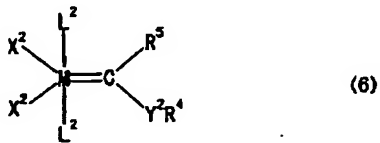


(式中、Mは遷移金属元素を表し、R¹、R²、Y¹ 及びX¹ は、それぞれ前述と同義である。また、L¹、L¹ はそれぞれ同一または異なって中性電子与体を表す。)

【請求項 20】 有機金属化合物が、下記の一般式

(6) で表される化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【化 6】



(式中、Mは遷移金属元素を表し、R⁴、R⁵、Y² 及びX² は、それぞれ前述と同義である。また、L²、L² はそれぞれ同一または異なって中性電子与体を表す。)

【請求項 21】 式中のMが、ルテニウム又はオスミウムであることを特徴とする請求項 19 又は 20 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 22】 式中のR² 又はR⁵ が、水素基であることを特徴とする請求項 19 又は 20 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 23】 式中のR¹、R³ あるいはR⁴ が、フェニル基、又は炭素数 1～5 のアルキル基、カルボキシル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、炭素数 1～5 のアルケニルオキシ基、炭素数 6～10 のアリールオキシ基、炭素数 1～6 のアルキルシリル基、炭素数 6～10 のアリールシリル基、炭素数 1～7 のアシル基、ヒドロキシル基、炭素数 10 以下のアミノ基、ハロゲン基、ニトロ基、及びアセチル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 個の置換基によって置換されたフェニル基であることを特徴とする請求項 19 又は 20 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 24】 式中のY¹ 又はY² が、酸素原子、硫黄原子、又はセレン原子であることを特徴とする請求項 19 又は 20 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 25】 有機金属化合物が、ジクロロ〔ビス(トリシクロヘキシルホスフィノ)フェニルチオメチル〕ルテニウムであることを特徴とする請求項 1 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 26】 ゼロ価の遷移金属錯体(A)が、(η⁰-p-シメン)(η⁴-1,5-シクロオクタジエ

ン)ルテニウム(0)であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【請求項 27】 有機金属化合物が、ビニルヘテロ化合物又はビニル化合物の不純物を含まないことを特徴とする請求項 1 に記載の有機金属化合物の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機金属化合物の合成方法に関し、さらに詳しくは、ジシクロペンタジエンのような分子内に歪みのあるオレフィンの開環メタセシス重合によるポリオレフィンの製造や、閉環メタセシス反応によるエポチロン類の合成等に利用できる触媒として有用な有機金属化合物を、比較的簡単な化学構造であるため入手の容易な出発物質を用いて、効率よくしかも安価に合成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】遷移金属化合物を用いた反応は、その金属錯体の触媒作用によって医薬品などの低分子化合物の合成から、高機能性プラスチックなどの高分子合成まで幅広い分野において活用されている。例えば、四塩化チタンや三塩化チタンとアルキルアルミニウムからなるチーグラナータ触媒によるポリエチレンやポリプロピレンの重合、ジルコノセンとメチルアルミノキサンからなるカミンスキー触媒による均質ポリオレフィンの重合、遷移金属カルベン触媒による有機メタセシス反応等がよく知られている。

【0003】最近では、遷移金属カルベン触媒、とりわけ、ルテニウムカルベン触媒が注目されている。ルテニウムカルベン触媒は、分子中にRu=C結合(ルテニウム原子と電荷のない2価の炭素原子の結合)を有する化合物であり、特に、[(C₁₂Ru=CHPh)(PCy₃)₂]で代表されるジクロロ-ヒドロジェン、フェニルカルベン-ビス(トリシクロペンタジエニルホスフィン)ルテニウムが、カリフォルニア インスティテュート オブ テクノロジーのグラブスグループにより開発され、特表平11-510807号公報、特開平11-262667号公報等に開示されている。

【0004】この化合物は、水分や酸素の存在下でも失活することなく、メタセシス反応基質中の官能基による影響を受けにくく優れたメタセシス触媒活性を示すことが明らかとなり、医薬品などに利用できる各種モノマーの開環メタセシス合成に用いられ、メタセシス重合に供される代表的なモノマーであるジシクロペンタジエン(以下、DCPDと略称する場合がある)を始めとするノルボルネン系モノマーから、反応射出成形(以下、RIMと略称する場合がある)法などにより金型内で開環重合させることによって、機械的強度、耐熱性、寸法安定性等に優れた成形品を製造したりして、幅広い工業分野で用いられており注目を集めている。

【0005】ところが、この触媒は、アルキル金属等と

反応して系中で活性化されるのではなく、単一の錯体として活性を示すため、触媒をメタセシス反応性モノマーに加えると即座に反応が開始し、触媒の分散性等が律速となる問題があった。これは、ジシクロペンタジエン等の架橋性のモノマーを重合する際には致命的な問題となることがあり、例えば、プロセス上非常に制約を受けたり、得られた重合体の物性のばらつきにつながる問題が生じた。

【0006】これに対しては、トリフェニルホスフィン等を系中に加えて重合を遅延させる方法が一般的に知られているが、この場合、系中にリン等の異物が混入するため製品の安全性に問題があった。

【0007】上記問題を解決できる触媒として、 $[(C_1_2Ru=CHSPh)(PCy_3)_2]$ で代表されるジクロロ-ヒドロジェンフェニルチオカルベン-ビス(トリシクロペンタジエニルホスフィン)ルテニウムがWO99/00396号公報に開示されている。この触媒の上記化学式において、硫黄原子を酸素原子やイミノ基あるいはホスフィンジイル基で置換した化合物も同公報に開示されている。

【0008】この触媒は、非常に優れているが、その合成方法は、例えば、同号公報第33ページの実施例1のa)及びb)に示されているように、a)の場合は原料自体が $RuCl_2[P(C_6H_5)_3]_2(=CH-C_6H_5)$ のように複雑な化学構造をしており、これの合成に手間がかかり、b)の場合は原料として二塩化ルテニウム(シス、シス-シクロペンタジエン)を使用しており、これ自体は簡単な化学構造であるが、目的物を合成するために、これと複雑な化学構造の1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンとトリシクロヘキシルフォスフィンをイソプロパノール中で80℃で1時間反応させ、次いで-20℃で1時間冷却し、更に1モル塩酸ジエチルエーテル溶液を添加し15分間攪拌し、更に1-ヘキシンとフェニルビニルスルフィドを添加しており、高価な原料を多く使用し反応が数工程に分かれて煩雑であり、コスト的に不利である。

【0009】 $RuCl_2[P(C_6H_5)_3]_2(=CH-S-)$ のようなヘテロカルベン錯体の合成法としては、例えばChemistry Letters, 1999, 369やOrganometallics, 2002, 21, 2153-2164にあるように既存のアルキリデン錯体に対してビニルスルフィドのようなビニルヘテロ化合物を反応させ、ビニル部位を交換することで合成するのが一般的とされてきた。しかしながらこれらの合成法によって合成されたヘテロアルキリデン錯体は、原料であるビニルヘテロ化合物、若しくは交換されたビニル化合物が反応系中に共存しており、これらが残留することにより、合成した錯体によるメタセシス反応が阻害されることは一般的なこととされている。

【0010】そのため、これらのビニル交換によるヘテ

ロカルベン錯体の合成法は、系中からビニル化合物を徹底的に取り除く必要がある。かかる問題を解決するためには、単離後に洗浄工程を何度も繰り返す必要があるが、洗浄工程が増えることや、その際発生する収率の低下などは、工業的な面からも好ましいものとは言えない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記問題点に鑑み、ジシクロペンタジエンのような分子内に歪みのあるオレフィンの開環メタセシス重合によるポリオレフィンの製造や、閉環メタセシス反応によるエポチロン類の合成等に利用できる触媒として有用な有機金属化合物を、比較的簡単な化学構造であり入手が容易な出発物質を用いて、効率よくしかも安価に合成する方法を提供することにある。さらには、従来法では不純物として同伴する恐れのあるビニルヘテロ化合物、若しくは交換されたビニル化合物が系中に共存する可能性は全くなく、反応溶液から活性の高い有機金属化合物を簡便に単離することができる方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の有機金属化合物の合成方法のもつ問題点を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、比較的簡単な化学構造であり入手が容易な遷移金属錯体を出発物質とし、これに簡単な化学構造のカルコゲン炭化水素基含有ハロゲン化メタンと中性配位子とを一工程で反応させると、目的とする有機金属化合物が効率よく、しかも高収率でかつ安価に合成することができること、さらには、従来法では不純物として同伴する恐れのあるビニルヘテロ化合物、若しくは交換されたビニル化合物が系中に共存する可能性は全くなく、反応溶液から活性の高い有機金属化合物を簡便に単離することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明の第1の発明によれば、ゼロ価の遷移金属錯体(A)からなる出発物質に、下記の一般式(1)で示される化合物(B)と中性配位子(C)とを一工程で反応させることを特徴とする有機金属化合物の合成方法(以下、第1の製法という。)が提供される。

【0014】

【化7】



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、又は炭素数6~20のアリール基を表し、これらはさらに炭素数1~5のアルキル基、カルボキシル基、炭素数1~5のアルコキシ基、炭素数1~5のアルケニルオキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、炭素数1~6のアルキルシリル基、炭素数6~10のアリールシリル基、炭素数1~

7のアシル基、ヒドロキシル基、炭素数0～10のアミノ基、ハロゲン基、ニトロ基、アセチル基、又はアセトキシ基で置換されていてもよく、Y¹ はカルコゲン原子、或いは次の式(2)：

【0015】

【化8】



で表される窒素含有基又は次の式(3)：

【0016】

【化9】



で表されるリン含有基を表し、X¹ はハロゲン原子を表す。ただし、上記式中、R² 及びR³ はR¹ と同義であり、R¹、R² あるいはR³ はいずれかが互いに結合していてもよい。)

【0017】また、本発明の第2の発明によれば、高原子価の遷移金属錯体(A')からなる出発物質に、下記の一般式(4)で示される化合物(B')と中性配位子(C')とを還元条件下に一工程で反応させることを特徴とする有機金属化合物の合成方法(以下、「第2の製法」という。)が提供される。

【0018】

【化10】



(式中、R⁴、R⁵、Y² 及びX² は、それぞれ前述のR¹、R²、Y¹ 及びX¹ と同義であり、R³、R⁴ あるいはR⁵ はいずれかが互いに結合していてもよい。)

【0019】さらに、本発明の第3の発明によれば、第1の発明において、遷移金属錯体(A)が、アレーン配位子とオレフィン配位子をもつことを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0020】さらに、本発明の第4の発明によれば、第3の発明において、オレフィン配位子が、環状オレフィン配位子であることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0021】さらに、本発明の第5の発明によれば、第2の発明において、遷移金属錯体(A')が、アレーン配位子をもつことを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0022】さらに、本発明の第6の発明によれば、第1又は第2の発明において、遷移金属錯体(A)又は(A')の中心金属が、VIA族、VIIA族、VIII族、又はIB族の遷移金属であることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0023】さらに、本発明の第7の発明によれば、第6の発明において、遷移金属錯体(A)又は(A')の中心金属が、ルテニウム又はオスミウムであることを特

徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0024】さらに、本発明の第8の発明によれば、第1又は第2の発明において、式中のR² 又はR⁵ が、水素基であることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0025】さらに、本発明の第9の発明によれば、第1又は第2の発明において、式中のR¹、R³ あるいはR⁴ が、フェニル基、又は炭素数1～5のアルキル基、カルボキシル基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数1～5のアルケニルオキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数1～6のアルキルシリル基、炭素数6～10のアリールシリル基、炭素数1～7のアシル基、ヒドロキシル基、炭素数10以下のアミノ基、ハロゲン基、ニトロ基、及びアセチル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の置換基によって置換されたフェニル基であることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0026】さらに、本発明の第10の発明によれば、第1又は第2の発明において、式中のY¹ 又はY² が、酸素原子、硫黄原子、又はセレン原子であることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0027】さらに、本発明の第11の発明によれば、第1又は第2の発明において、中性配位子(C)又は(C')が、3級ホスフィン又はイミダゾリウム-2-イリデン化合物であることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0028】さらに、本発明の第12の発明によれば、第2の発明において、上記還元条件が、還元剤を用いることによって行われることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0029】さらに、本発明の第13の発明によれば、第12の発明において、上記還元剤が、典型元素又はそれを含む化合物であることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0030】さらに、本発明の第14の発明によれば、第13の発明において、上記還元剤が、亜鉛であることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0031】さらに、本発明の第15の発明によれば、第13の発明において、上記還元剤が、ナトリウム化合物であることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0032】さらに、本発明の第16の発明によれば、第2の発明において、さらに、アルコールを還元助剤として共存させることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0033】さらに、本発明の第17の発明によれば、第2の発明において、さらに、オレフィン化合物を還元助剤として共存させることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

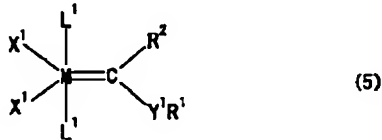
【0034】さらに、本発明の第18の発明によれば、

第17の発明において、オレフィン化合物が、環状オレフィンであることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0035】さらに、本発明の第19の発明によれば、第1の発明において、有機金属化合物が、下記の一般式(5)で表される化合物であることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0036】

【化11】

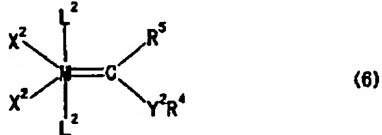


(式中、Mは遷移金属元素を表し、R¹、R²、Y¹及びX¹は、それぞれ前述と同義である。また、L¹、L¹はそれぞれ同一または異なって中性電子与体を表す。)

【0037】さらに、本発明の第20の発明によれば、第2の発明において、有機金属化合物が、下記の一般式(6)で表される化合物であることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0038】

【化12】



(式中、Mは遷移金属元素を表し、R⁴、R³、Y²及びX²は、それぞれ前述と同義である。また、L²、L²はそれぞれ同一または異なって中性電子与体を表す。)

【0039】さらに、本発明の第21の発明によれば、第19又は第20の発明において、式中のMが、ルテニウム又はオスミウムであることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0040】さらに、本発明の第22の発明によれば、第19又は第20の発明において、式中のR²又はR⁵が、水素基であることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0041】さらに、本発明の第23の発明によれば、第19又は第20の発明において、式中のR¹、R³あるいはR⁴が、フェニル基、又は炭素数1~5のアルキル基、カルボキシ基、炭素数1~5のアルコキシ基、炭素数1~5のアルケニルオキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、炭素数1~6のアルキルシリル基、炭素数6~10のアリールシリル基、炭素数1~7のアシル基、ヒドロキシ基、炭素数10以下のアミノ基、ハロゲン基、ニトロ基、及びアセチル基からなる群から

選ばれる少なくとも1個の置換基によって置換されたフェニル基であることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0042】さらに、本発明の第24の発明によれば、第19又は第20の発明において、式中のY¹又はY²が、酸素原子、硫黄原子、又はセレン原子であることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0043】さらに、本発明の第25の発明によれば、第1の発明において、有機金属化合物が、ジクロロ[ピストリシクロヘキシルホスフィノ]フェニルチオメチノルテニウムであることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0044】さらに、本発明の第26の発明によれば、第1の発明において、ゼロ価の遷移金属錯体(A)が、(η⁶-p-シメン)(η⁴-1,5-シクロオクタジエン)ルテニウム(0)であることを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0045】さらに、本発明の第27の発明によれば、第1の発明において、有機金属化合物が、ビニルヘテロ化合物又はビニル化合物の不純物を含まないことを特徴とする有機金属化合物の合成方法が提供される。

【0046】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機金属化合物の合成方法について、各項目毎に詳細に説明する。

【0047】1. 遷移金属錯体(A)、(A')

本発明の第1及び第2の製法において用いられる遷移金属錯体(A)と(A')とは、本発明の目的生成物である有機金属化合物の原料の一つであり、それぞれ有機金属化合物中の金属錯体をもたらす役割を果たす。

【0048】第1の製法では、遷移金属錯体(A)として、その原子価がゼロ価のものが用いられるが、一方、第2の製法では、遷移金属錯体(A')として、原子価が多価のものが用いられる。そのため、原子価がゼロ価の(A)を用いる第1の製法では、還元剤を加えなくとも目的物が得られるが、多価の(A')を用いる第2の製法では、還元剤を加えた還元条件下で反応させないと、目的物が収率よく得ることができない。

【0049】遷移金属錯体(A)、(A')の中心金属としては、遷移金属錯体を形成するものであれば、特に限定されないが、VIA族、VIIA族、VIIB族、又はIB族の遷移金属であることが好ましい。これらの中でも、反応性、有用性等の面から、特にルテニウム又はオスミウムであることが望ましい。

【0050】遷移金属錯体(A)、(A')に用いられる配位子としては、遷移金属錯体を形成するものであれば、特に限定されない。

【0051】こうした配位子の中でも、ゼロ価錯体の遷移金属錯体(A)の場合は、アレーン配位子とオレフィン配位子とをあわせ使用することが、錯体の安定性、反応性の両面から望ましい。その際、アレーン配位子とし

ては、ベンゼン、トルエン、クメン、シメン、ヘキサメチルベンゼン、安息香酸エステル等のベンゼン誘導体、ナフタレン等が望ましい。

【0052】また、オレフィン配位子としては、エチレン等のモノオレフィン、ブタジエン、シクロヘキサジエン等のジエン、シクロオクタトリエン等のトリエンが挙げられる。モノオレフィンの場合は、飽和電子数の関係から二分子配位することが望ましい。

【0053】さらに、錯体の安定性と反応性の両面から、より望ましくは環状オレフィンが挙げられる。具体的には、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、1, 3-シクロオクタジエン、1, 5-シクロオクタジエン等の環状ジエンや、 α -テルピネンや、或いはこれら環状オレフィンの置換体や、1, 3, 5-シクロオクタトリエン、1, 3, 5-シクロヘプタトリエン等の環状トリエンなどが挙げられる。これらの中でも、錯体の安定性の面から環状ジエンがより好ましい。

【0054】一方、多価錯体の遷移金属錯体(A')の場合は、アレーン配位子を使用することが錯体の安定性、反応性の両面から望ましい。その際、アレーン配位子としては、ベンゼン、トルエン、クメン、シメン、ヘキサメチルベンゼン、安息香酸エステル等のベンゼン誘導体、ナフタレン等が好ましい。

【0055】原子価がゼロ価のもの(A)としては、例えば、下記のものが挙げられる。但し、()内の数字は価数を示し、[]内は化学式を示す。

1. ドデカカルボニル三ルテニウム(0)、 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$
2. トリカルボニル(シクロオクタテトラエン)ルテニウム(0)、 $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\eta^6-1, 3, 5-\text{C}_8\text{H}_6)]$
3. トリカルボニル(1, 5-シクロオクタジエン)ルテニウム(0)、 $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\eta^4-1, 5-\text{C}_8\text{H}_8)]$
4. $(\eta^6-1, 3, 5-\text{シクロオクタテトラエン})(\eta^4-1, 5-\text{シクロオクタジエン})$ ルテニウム(0)、 $[\text{Ru}(\eta^6-1, 3, 5-\text{C}_8\text{H}_6)(\eta^4-1, 5-\text{C}_8\text{H}_8)]$
5. $(\eta^6-\text{ベンゼン})(\eta^4-1, 3-\text{シクロヘキサジエン})$ ルテニウム(0)、 $[\text{Ru}(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)(\eta^4-1, 3-\text{C}_6\text{H}_8)]$
6. $(\eta^6-\text{ベンゼン})(\eta^4-1, 5-\text{シクロオクタジエン})$ ルテニウム(0) $[\text{Ru}(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)(\eta^4-1, 5-\text{C}_8\text{H}_8)]$
7. $(\eta^6-\text{シメン})(\eta^4-1, 5-\text{シクロオクタジエン})$ ルテニウム(0) $[\text{Ru}\{\eta^6-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}(\eta^4-1, 5-\text{C}_8\text{H}_8)]$
8. $(\eta^6-\text{ナフタレン})(\eta^4-1, 5-\text{シクロオクタジエン})$ ルテニウム(0) $[\text{Ru}(\eta^6-\text{C}_{10}\text{H}_8)]$

10. $(\eta^4-1, 5-\text{C}_8\text{H}_8)]$

9. $(\eta^6-\text{シメン})(\eta^4-\alpha-\text{テルピネン})$ ルテニウム(0)、 $[\text{Ru}(\eta^6-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\eta^4-\alpha-\text{Terpinene})]$

10. $(\eta^6-\text{シメン})$ ビス(エチレン)ルテニウム(0)、 $[\text{Ru}\{\eta^6-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$

【0057】11. $(\eta^6-\text{シメン})(\eta^4-1, 3-\text{シクロヘキサジエン})$ ルテニウム(0)、 $[\text{Ru}\{\eta^6-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}(\eta^4-1, 3-\text{C}_6\text{H}_8)]$

12. $(\eta^6-\text{安息香酸エチル})(\eta^4-1, 5-\text{シクロオクタジエン})$ ルテニウム(0)、 $[\text{Ru}\{\eta^6-\text{C}_6\text{H}_5\text{COOEt}\}(\eta^4-1, 5-\text{C}_8\text{H}_8)]$

13. $(\eta^6-\text{ヘキサメチルベンゼン})(\eta^4-1, 5-\text{シクロオクタジエン})$ ルテニウム(0)、 $[\text{Ru}(\eta^6-\text{C}_6\text{Me}_6)(\eta^4-1, 5-\text{C}_8\text{H}_8)]$

14. ビス $(\eta^6-\text{ヘキサメチルベンゼン})$ ルテニウム(0)、 $[\text{Ru}\{\eta^6-\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\}_2]$

15. ドデカカルボニル三オスミウム(0)、 $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$

【0058】16. η -デカカルボニルジヒドリド三オスミウム(0)、 $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$

【0059】17. ウンデカカルボニル(アセトニトリル)三オスミウム(0)、 $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})]$

18. $(\eta^6-\text{ベンゼン})(\eta^4-1, 3-\text{シクロヘキサジエン})$ オスミウム(0)、 $[\text{Os}(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)(\eta^4-1, 3-\text{C}_6\text{H}_8)]$

19. $(\eta^6-\text{ベンゼン})(\eta^4-1, 5-\text{シクロオクタジエン})$ オスミウム(0)、 $[\text{Os}(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)(\eta^4-1, 5-\text{C}_8\text{H}_8)]$

20. $(\eta^6-\text{シメン})(\eta^4-1, 5-\text{シクロオクタジエン})$ オスミウム(0)、 $[\text{Os}\{\eta^6-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}(\eta^4-1, 5-\text{C}_8\text{H}_8)]$

21. $(\eta^6-\text{ナフタレン})(\eta^4-1, 5-\text{シクロオクタジエン})$ オスミウム(0)、 $[\text{Os}(\eta^6-\text{C}_{10}\text{H}_8)(\eta^4-1, 5-\text{C}_8\text{H}_8)]$

【0060】22. $(\eta^6-\text{シメン})(\eta^4-\alpha-\text{テルピネン})$ オスミウム(0)、 $[\text{Os}(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)(\eta^4-\alpha-\text{Terpinene})]$

23. $(\eta^6-\text{シメン})$ ビス(エチレン)オスミウム(0)、 $[\text{Os}\{\eta^6-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$

24. $(\eta^6-\text{安息香酸エチル})(\eta^4-1, 5-\text{シクロオクタジエン})$ オスミウム(0)、 $[\text{Os}\{\eta^6-\text{C}_6\text{H}_5\text{COOEt}\}(\eta^4-1, 5-\text{C}_8\text{H}_8)]$

25. $(\eta^6-\text{ヘキサメチルベンゼン})(\eta^4-1, 5-\text{シクロオクタジエン})$ オスミウム(0)、 $[\text{Os}(\eta^6-\text{C}_6\text{Me}_6)(\eta^4-1, 5-\text{C}_8\text{H}_8)]$

$^{\circ}-C_6Me_6$ } ($\eta^4-1,5-C_8H_{12}$)]
 【0061】上記原子価がゼロ価のもの(A)のうち、錯体の安定性や製造コストの面から好ましいのは、($\eta^{\circ}-1,3,5$ -シクロオクタテトラエン) ($\eta^4-1,5$ -シクロオクタジエン) ルテニウム(0)、(η° -ベンゼン) (η^4 -シクロヘキサジエン) ルテニウム(0)、(η° -ベンゼン) ($\eta^4-1,5$ -シクロオクタジエン) ルテニウム(0)、(η° -シメン) ($\eta^4-1,5$ -シクロオクタジエン) ルテニウム(0)、(η° -ナフタレン) ($\eta^4-1,5$ -シクロオクタジエン) ルテニウム(0)などであり、より好ましいのは(η° -ベンゼン) (η^4 -シクロヘキサジエン) ルテニウム(0)、(η° -シメン) ($\eta^4-1,5$ -シクロオクタジエン) ルテニウム(0)である。

【0062】一方、原子価が多価のもの(A')としては、例えば、下記のものが挙げられる。但し、()内の数字は価数を示し、[]内は化学式を示す。

1. ジーμ-クロロビス(クロロトリカルボニルルテニウム)(II)、 $[RuCl_2(CO)_3]_2$
2. ビス(η^5 -シクロペンタジエニル)ルテニウム(II)、 $[Ru(\eta^5-C_5H_5)_2]$
3. ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(II)、 $[Ru\{\eta^5-C_5(CH_3)_5\}_2]$
4. (シクロペンタジエニル)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(II)、 $[Ru(\eta^5-C_5H_5)\{\eta^5-C_5(CH_3)_5\}]$
5. テトラカルボニルビス(η -シクロペンタジエニル)ニルテニウム(I)、 $[Ru_2(CO)_4(\eta^5-C_5H_5)_2]$
6. テトラカルボニルビス(η -ペンタメチルシクロペンタジエニル)ニルテニウム(I)、 $[Ru_2(CO)_4\{\eta^5-C_5(CH_3)_5\}_2]$
7. ジクロロ(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(III)、 $[RuCl_2\{\eta^5-C_5(CH_3)_5\}_2]$
8. クロロジカルボニル(η^5 -シクロペンタジエニル)ルテニウム(II)、 $[RuCl\{\eta^5-C_5H_5\}(CO)_2]$
9. ヒドリド(η^5 -シクロペンタジエニル)(η^5 -シクロオクタジエン)ルテニウム(II)、 $[RuH(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_8H_{12})]$
10. クロロ(η^5 -シクロペンタジエニル)(η^5 -シクロオクタジエン)ルテニウム(II)、 $[RuCl(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_8H_{12})]$
11. ブロモ(η^5 -シクロペンタジエニル)(η^5 -シクロオクタジエン)ルテニウム(II)、 $[RuBr(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_8H_{12})]$
12. クロロジカルボニル(η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(II)、 $[RuCl(C$

- $O)_2\{\eta^5-C_5(CH_3)_5\}]$
 13. ヨードジカルボニル(η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(II)、 $[RuI(CO)_2\{\eta^5-C_5(CH_3)_5\}]$
 14. クロロ(η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル)($\eta^4-1,5$ -シクロオクタジエン)ルテニウム(II)、 $[RuCl\{\eta^5-C_5(CH_3)_5\}(\eta^4-1,5-C_8H_{12})]$
 15. トリクロロ(η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(IV)、 $[RuCl_3\{\eta^5-C_5(CH_3)_5\}_3]$
 16. ジクロロ(η^3 -アリル)(η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(IV)、 $[RuCl_2(\eta^3-C_3H_5)(\eta^5-C_5(CH_3)_5)_2]$
 17. テトラクロロビス(η° -ベンゼン)ニルテニウム(II)、 $[RuCl_2(\eta^{\circ}-C_6H_6)]_2$
 18. テトラクロロビス(η° -ヘキサメチルベンゼン)ニルテニウム(II) $[RuCl_2(\eta^{\circ}-C_6(CH_3)_6)]_2$
 19. ビス(η^3 -アリル)(η^4 -ノルボルナジエン)ニルテニウム(II) $[Ru(\eta^3-C_3H_5)(\eta^4-C_7H_8)]$
 20. テトラクロロビス(η° -シメン)ニルテニウム(II) $[RuCl_2(\eta^{\circ}-CH(CH_3)_2C_6H_4CH_3)]_2$
 21. テトラクロロビス(η° -安息香酸エチル)ニルテニウム(II) $[RuCl_2(\eta^{\circ}-C_6H_5COOEt)]_2$
 22. ジクロロ($\eta^4-1,5$ -シクロペンタジエン)ルテニウム $[RuCl_2(\eta^4-1,5-C_8H_{12})]_2$
 23. トリクロロルテニウム三水和物 $[RuCl_3 \cdot 3H_2O]$
 24. ビス(η^5 -シクロペンタジエニル)オスミウム(II)、 $[Os(\eta^5-C_5H_5)_2]$
 25. ビス(η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル)オスミウム(II)、 $[Os\{\eta^5-C_5(CH_3)_5\}_2]$
 26. (η^5 -アセチルシクロペンタジエニル)(η^5 -シクロペンタジエニル)オスミウム(II)、 $[Os(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_5H_4COCH_3)]$
 27. テトラクロロビス(η° -ベンゼン)ニオスミウム(II)、 $[OsCl_2(\eta^{\circ}-C_6H_6)]_2$
 28. テトラクロロビス(η° -ヘキサメチルベンゼン)ニオスミウム(II)、 $[OsCl_2(\eta^{\circ}-C_6(CH_3)_6)]_2$
 29. テトラクロロビス(η° -シメン)ニオスミウム

15

(11)、 $[\text{OsCl}_2 \{ \eta^6 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{CH}_3 \}]_2$

30. テトラクロロビス(η^6 -安息香酸エチル)ニオスミウム(11)、 $[\text{OsCl}_2 \{ \eta^6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{COOEt} \}]_2$

【0068】2. 化合物(B)、(B')

本発明の第1及び第2の製法において用いられる化合物(B)と(B')とは、本発明の目的生成物である有機金属化合物の原料の一つであり、有機金属化合物中の金属に直接結合するハロゲン基等のアニオン性配位子と、有機金属化合物中のカルベン(電荷のない二価の炭素原子)に直接結合するフェニルチオ基、フェニルエーテル基等の電子供与性基とをもちた役割を果たす。

【0069】第1の製法では、化合物(B)として、下記の一般式(1)で示される化合物が用いられる。

【0070】

【化13】



【0071】ここで、式中、 R^1 は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、又は炭素数6~20のアリール基を表し、これらはさらに炭素数1~5のアルキル基、カルボキシ基、炭素数1~5のアルコキシ基、炭素数1~5のアルケニルオキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、炭素数1~6のアルキルシリル基、炭素数6~10のアリールシリル基、炭素数1~7のアシル基、ヒドロキシ基、炭素数0~10のアミノ基、ハロゲン基、ニトロ基、アセチル基、又はアセトキシ基で置換されていてもよく、 Y^1 はカルコゲン原子、或いは次の式(2)：

【0072】

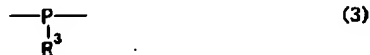
【化14】



で表される窒素含有基又は次の式(3)：

【0073】

【化15】



で表されるリン含有基を表し、 X^1 はハロゲン原子を表す。ただし、上記式中、 R^2 及び R^3 は R^1 と同義であり、 R^1 、 R^2 あるいは R^3 はいずれかが互いに結合していてもよい。

【0074】また、第2の製法では、化合物(B')として、下記の一般式(4)で示される化合物が用いられる。

【0075】

【化16】



16

なお、式中、 R^4 、 R^5 、 Y^2 、及び X^2 は、それぞれ前述の R^1 、 R^2 、 Y^1 及び X^1 と同義であり、 R^3 、 R^4 あるいは R^5 はいずれかが互いに結合していてもよい。

【0076】本発明の化合物(B)、(B')は、上記一般式(1)又は一般式(4)で該当するものであれば、特に限定されないが、式中の R^2 又は R^5 が水素基である化合物が好ましく、さらには、式中の R^1 、 R^3 あるいは R^4 がフェニル基、又は炭素数1~5のアルキル基、カルボキシ基、炭素数1~5のアルコキシ基、炭素数1~5のアルケニルオキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、炭素数1~6のアルキルシリル基、炭素数6~10のアリールシリル基、炭素数1~7のアシル基、ヒドロキシ基、炭素数10以下のアミノ基、ハロゲン基、ニトロ基、及びアセチル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の置換基によって置換されたフェニル基であって、かつ Y^1 又は Y^2 が酸素原子、硫黄原子、又はセレン原子である化合物が反応性、有用性等の面から特に好ましい。

【0077】本発明において使用する化合物(B)、(B')の具体例としては、例えば、下記のものが挙げられる。但し、[]内は化学式を示す。

1. ジクロロメチルフェニルスルフィド、 $[\text{Ph-S-CHCl}_2]$
2. ジクロロメチルフェニルセレニド、 $[\text{Ph-Se-CHCl}_2]$
3. ジクロロメチルフェニルホスフィン、 $[\text{Ph-PH-CHCl}_2]$
4. ジクロロメチルフェニルアミン、 $[\text{Ph-NH-CHCl}_2]$

【0078】5. (フェニルジクロロメチル)フェニルスルフィド、 $[\text{Ph-S-C(Ph)Cl}_2]$

6. ジクロロメチルp-トリルスルフィド、 $[\text{p-tolyl-S-CHCl}_2]$

7. ジクロロメチル-p-トリルセレニド、 $[\text{p-tolyl-Se-CHCl}_2]$

8. ジクロロメチル-p-トリルホスフィン、 $[\text{p-tolyl-PH-CHCl}_2]$

【0079】9. ジクロロメチル-p-トリルアミン、 $[\text{p-tolyl-NH-CHCl}_2]$

10. ジクロロメチル-p-クロロフェニルスルフィド、 $[\text{p-Cl-Ph-S-CHCl}_2]$

11. ジクロロメチル-p-クロロフェニルセレニド、 $[\text{p-Cl-Ph-Se-CHCl}_2]$

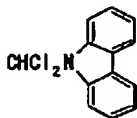
12. ジクロロメチル-p-クロロフェニルホスフィン、 $[\text{p-Cl-Ph-PH-CHCl}_2]$

【0080】13. ジクロロメチル-p-クロロフェニルアミン、 $[\text{p-Cl-Ph-NH-CHCl}_2]$

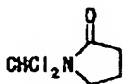
14. ジクロロメチル-p-メトキシフェニルスルフィド、 $[\text{p-MeO-Ph-S-CHCl}_2]$

17

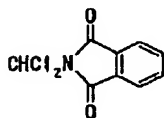
15. ジクロロメチル-p-メトキシフェニルセレン
 ド、 $[p\text{-MeO-Ph-Se-CHCl}_2]$
 16. ジクロロメチル-p-メトキシフェニルホスフ
 ン、 $[p\text{-MeO-Ph-PH-CHCl}_2]$
 17. ジクロロメチル-p-メトキシフェニルアミン、
 $[p\text{-MeO-Ph-NH-CHCl}_2]$
 18. ジクロロメチルベンジルセレンド、 $[Benzyl\text{-}Se\text{-CHCl}_2]$
 【0081】19. ジクロロメチルイソプロピルスル
 フド、 $[iPr\text{-S-CHCl}_2]$
 20. ジクロロメチルイソプロピルセレンド、 $[iPr\text{-}Se\text{-CHCl}_2]$
 21. ジクロロメチルイソプロピルホスフィン、 $[iPr\text{-PH-CHCl}_2]$
 22. ジクロロメチルイソプロピルアミン、 $[iPr\text{-NH-CHCl}_2]$
 【0082】23. N-ジクロロメチルカルバゾール
 【0083】
 【化17】



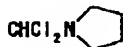
29. N-ジクロロメチルピロリジノン
 【0084】
 【化18】



30. N-ジクロロメチルフタルイミド
 【0085】
 【化19】



31. N-ジクロロメチルピロリジン
 【0086】
 【化20】



【0087】3. 中性配位子(C)、(C')
 本発明の第1及び第2の製法において用いられる中性配
 位子(C)と(C')とは、中性電子供与体のことであ
 り、本発明の目的生成物である有機金属化合物の原料の
 一つであり、有機金属化合物中の金属に直接配位する中
 性配位子をもたらす役割を果たす。

【0088】中性配位子(C)、(C')としては、中

18

性電子供与体であれば何を用いてもよいが、好ましくは
 三級ホスフィン又はイミダゾリウム-2-イリデン化合
 物である。三級ホスフィンとしては、式： $PR^a R^b R^c$
 a で表されるホスフィンが挙げられる。

【0089】ここで、 R^a 、 R^b 及び R^c は、それぞれ
 独立して $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、または $C_6 \sim C_{20}$
 のアリール基を表し、好ましくはメチル基、エチル基、
 イソプロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、フ
 ェニル基、または置換フェニル基の中から選ばれ、重複
 して選ぶことも可能である。

【0090】また、三級ホスフィンとしてビスホスフィ
 ンのような二座配位型のホスフィンを用いることも可能
 である。

【0091】本発明において用いる三級ホスフィンの具
 体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。但
 し、[]内は化学式を示す。

1. トリシクロベンチルホスフィン、 $[P(C_6H_5)_3]$
2. トリシクロヘキシルホスフィン、 $[P(C_6H_{11})_3]$
3. トリシクロオクチルホスフィン、 $[P(C_8H_{15})_3]$
4. トリエチルホスフィン、 $[P(C_2H_5)_3]$
5. トリメチルホスフィン、 $[P(CH_3)_3]$
- 【0092】6. トリイソプロピルホスフィン、 $[P\{CH(CH_3)_2\}_3]$
7. トリブチルホスフィン、 $[P(CH_2CH_2CH_3)_3]$
8. トリブチルホスフィン、 $[P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3]$
9. ジメチルエチルホスフィン、 $[P(CH_3)_2C_2H_5]$
10. メチルジエチルホスフィン、 $[PCH_3(C_2H_5)_2]$
- 【0093】11. トリフェネチルホスフィン、 $[P(CH_2CH_2Ph)_3]$
12. トリブトキシエチルホスフィン、 $[P(CH_2CH_2OBu)_3]$
13. トリシアノエチルホスフィン、 $[P(CH_2CH_2CN)_3]$
14. メチルジフェニルホスフィン、 $[PMePh_2]$
15. トリフェニルホスフィン、 $[PPh_3]$
- 【0094】16. ジメチルフェニルホスフィン、 $[PMe_2Ph]$
17. ジエチルフェニルホスフィン、 $[PEt_2Ph]$
18. エチレンビス(ジフェニルホスフィン)、 $[Ph_2PCH_2CH_2PPh_2]$
19. メチレンビス(ジフェニルホスフィン)、 $[Ph_2PCH_2PPh_2]$
20. プロピレンビス(ジフェニルホスフィン)、 $[P$

$\text{h}_2 \text{PCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{PPh}_2$]

【0095】21. エチレンビス(ジシクロベンチルホスフィン)、 $[(\text{C}_6\text{H}_9)_2 \text{PCH}_2 \text{CH}_2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_9)_2]$

22. メチレンビス(ジシクロベンチルホスフィン)、 $[(\text{C}_6\text{H}_9)_2 \text{PCH}_2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_9)_2]$

23. プロピレンビス(ジシクロベンチルホスフィン)、 $[(\text{C}_6\text{H}_9)_2 \text{PCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_9)_2]$

24. エチレンビス(ジシクロヘキシルホスフィン)、 $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2 \text{PCH}_2 \text{CH}_2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]$

25. メチレンビス(ジシクロヘキシルホスフィン)、 $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2 \text{PCH}_2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]$

26. プロピレンビス(ジシクロヘキシルホスフィン)、 $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2 \text{PCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]$

【0096】また、イミダゾリウム-2-イリデン化合物としては、イミダゾリン-2-イリデン誘導体、4, 5-ジヒドロイミダゾリン-2-イリデン誘導体などが好ましく、具体的には、N、N'-ジメシチルイミダゾリン-2-イリデン配位子やN、N'-ジメシチル4, 5-ジヒドロイミダゾリン-2-イリデン配位子が挙げられる。

【0097】4. 有機金属化合物とその製法

本発明の目的生成物である有機金属化合物は、ゼロ価の遷移金属錯体(A)からなる出発物質に前述の一般式

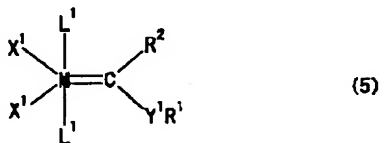
(1)で示される化合物(B)と中性配位子(C)とを一工程で反応させる第1の製法、または高原子価の遷移金属錯体(A')からなる出発物質に前述の一般式

(4)で示される化合物(B')と中性配位子(C')とを還元条件下に一工程で反応させる第2の製法によって製造される。

【0098】そのため、上記有機金属化合物としては、第1の製法または第2の製法で得られるものであれば、特に限定されるものではないが、下記的一般式(5)又は(6)で表される化合物が好ましい。

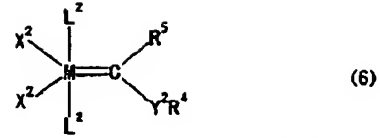
【0099】

【化21】



【0100】

【化22】



【0101】ここで、式中、Mは遷移金属元素を表し、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 Y^1 、 Y^2 、 X^1 及び X^2 は、それぞれ前述と同義である。また、 L^1 、 L^2 はそれぞれ同一または異なって中性電子供与体を表す。

【0102】これらの有機金属化合物の中でも、反応性、有用性等の面から、特に式中のMがルテニウム又はオスミウムで、 R^2 又は R^5 が水素基で、 R^1 又は R^4 がフェニル基、あるいは炭素数1~5のアルキル基、カルボキシル基、炭素数1~5のアルコキシ基、炭素数1~5のアルケニルオキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、炭素数1~6のアルキルシリル基、炭素数6~10のアリールシリル基、炭素数1~7のアシル基、ヒドロキシル基、炭素数10以下のアミノ基、ハロゲン基、ニトロ基、及びアセチル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の置換基によって置換されたフェニル基で、 Y^1 又は Y^2 が酸素原子、硫黄原子又はセレン原子である有機金属化合物が最適である。

【0103】さらに、生成物の安定性、有用性、コストの面から、Mがルテニウム、 R^2 又は R^5 が水素基、 X^1 又は X^2 が塩素、 Y^1 又は Y^2 が硫黄又はセレン、 R^1 又は R^4 がフェニル基または上記の置換フェニル基であるものが特に好ましい。

【0104】なお、 Y^1 又は Y^2 が硫黄、セレン、窒素等のヘテロ元素である場合は、それらの元素によるπ供与性から、得られる有機金属化合物は熱安定性に優れたものとなり、その結果高温での反応が可能となるため、高収率で目的物を得ることができるという利点がある。

【0105】本発明の製法の特徴の一つとして、一般式(1)で示される化合物(B)や一般式(4)で示される化合物(B')を反応試薬として用いるが、該化合物は熱や光に対して安定な化合物であるため、様々な合成条件下で反応を行うことが可能である。

【0106】本発明の第1の製法又は第2の製法は、通常、溶媒中に上記した三つの原料を加え、必要に応じて攪拌し、反応温度を -78°C ~ 150°C の範囲、より好ましくは -10°C ~ 110°C の範囲に調整し、窒素雰囲気で一工程で反応させ、反応終了後、エバポレーションにて溶媒を除去し得られた固体を回収、洗浄して錯体を単離することによって行われる。

【0107】上記溶媒としては、特に限定されないが、溶解度の点からトルエン、ベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、アセトニトリル等が望ましく、特に第2の製法では、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールが望まし

い。

【0108】なお、前述したように、第1の製法の場合は、上記した原料を加えるだけで反応は進行するため還元剤を加える必要はないが、第2の製法の場合は、上記した原料を加えるだけでは反応は十分に進行しないので、還元剤を加えた還元条件下で行わなければならない。

【0109】上記還元剤としては、多原子価遷移金属錯体を還元するものであれば、何でも良いが、好ましくは典型元素又は典型元素を含む化合物が望ましい。具体的には、亜鉛、炭酸ナトリウムで代表されるナトリウム塩、金属ナトリウム、ナトリウムアマルガムなどのナトリウム化合物などが最適である。特に反応系における副生物やプロセスの簡便性から、炭酸ナトリウムに代表されるナトリウム塩が好ましい。

【0110】なお、前述したように、第2の製法では、溶媒としてアルコール系溶媒を用いることが好ましいが、アルコール系溶媒以外の溶媒を用いる場合は、還元助剤としてアルコールを反応系中に共存させる必要がある。

【0111】第2の製法においては、還元助剤として配位性の化合物を添加することも生成物を高収率に得るために有効である。これらは、系中で発生するゼロ価錯体を安定化させることで反応を促進する効果があると考えられる。具体的には、ホスフィン誘導体、オレフィン誘導体、ニトリル誘導体、ケトン誘導体、エーテル誘導体、チオエーテル誘導体、アミン誘導体などが挙げられるが、中でもオレフィン誘導体が好ましい。

【0112】また、第2の製法においては、まず溶媒に原料となる遷移金属錯体(A')と還元剤、および還元された遷移金属を安定化させる安定化剤を加え、得られた溶液をエバポレーションにて溶媒を除去した後、新たに溶媒を加え、一般式(4)で表される化合物(B')と中性配位子(C')とを反応させることでより効率的に目的とする有機金属化合物を得ることができる。

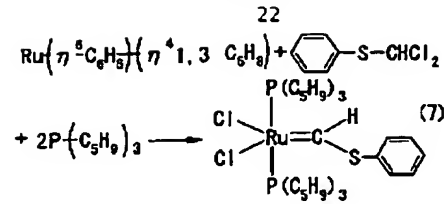
【0113】その際、最初に用いる溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール系溶媒が望ましく、二番目に用いる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、THF、塩化メチレン、クロロホルムなどが望ましい。

【0114】また、用いられる安定化剤としては、中性配位子が望ましく、より好ましくはホスフィン誘導体、オレフィン誘導体、ニトリル誘導体、ケトン誘導体、エーテル誘導体、チオエーテル誘導体、アミン誘導体などが挙げられる。

【0115】本発明の代表的な化学反応式を、式(7)～(17)として以下に示す。

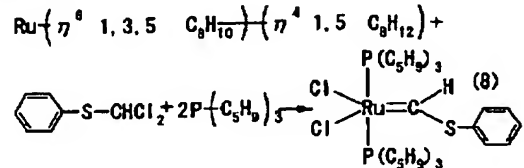
【0116】

【化23】



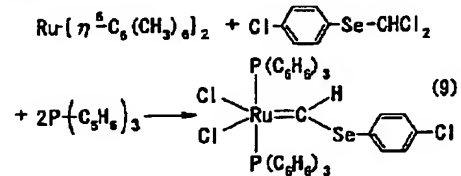
【0117】

【化24】



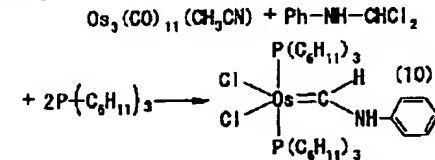
【0118】

【化25】



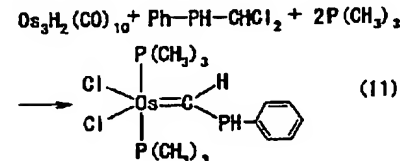
【0119】

【化26】



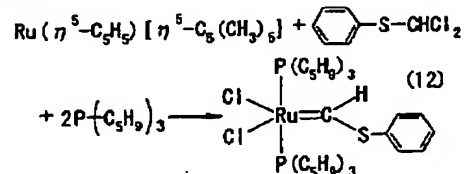
【0120】

【化27】



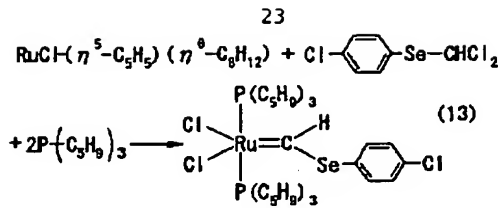
【0121】

【化28】



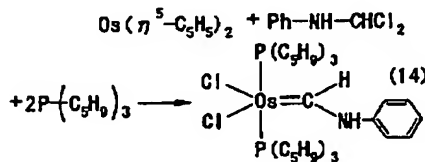
【0122】

【化29】



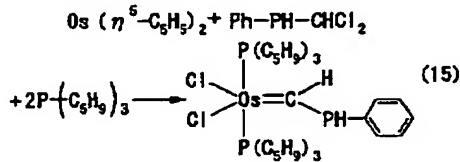
【0123】

【化30】



【0124】

【化31】



* 【表1】

| | R ¹ | Y ¹ | 収率 | 有機金属化合物 |
|------|----------------|----------------|-----|---------|
| 実施例1 | Ph | S | 87% | 式(a) |
| 実施例2 | p-tolyl | S | 83% | 式(b) |
| 実施例3 | p-Cl-Ph | S | 80% | 式(c) |
| 実施例4 | iPr | S | 85% | 式(d) |
| 実施例5 | Ph | Se | 85% | 式(e) |

【0128】【評価結果】実施例1～5においては、すべての実施例において収率が80%以上であり、特に実施例1では87%と高収率であり、満足できる結果であった。

【0129】実施例6～9

ゼロ価の遷移金属錯体であるRu(η⁴-1,5-シクロオクタジエン)(η⁶-1,3,5-シクロオクタリエン)0.006モルに対して、トリシクロヘキシル※

※ホスフィン0.012モルおよび式：R¹Y¹CHCl₂の化合物0.006モルを加え、ベンゼン20gとともに100mlのフラスコ中で窒素気流下、60℃で、6時間反応させた。反応終了後、エバポレーションにて溶媒を除去し得られた固体を回収、洗浄して錯体を単離した。結果を表2に示す

【0130】

【表2】

| | R ¹ | Y ¹ | 収率 | 有機金属化合物 |
|------|----------------|----------------|-----|---------|
| 実施例6 | Ph | S | 73% | 式(a) |
| 実施例7 | p-tolyl | S | 70% | 式(b) |
| 実施例8 | p-Cl-Ph | S | 67% | 式(c) |
| 実施例9 | Ph | Se | 66% | 式(e) |

【0131】【評価結果】実施例6～9においては、平均収率が約70%とやや低かったものの、満足できる結果であった。

【0132】実施例10～13

三価遷移金属錯体であるRuCl₃・3H₂O0.006モルに対して、エタノール中で、還元剤であるZn(0.06モル)を加え室温で30分攪拌し、トリシクロヘキシルホスフィン0.012モルおよび式：R¹Y¹

2CHCl₂の化合物0.006モルを加え、トルエン20gとともに100mlのフラスコ中で窒素気流下、80℃で、6時間反応させた。反応終了後、沈殿をろ過にて除去したのち、エバポレーションにて溶媒を除去し得られた固体を回収、洗浄して錯体を単離した。結果を表3に示す。

【0133】

【表3】

| | R ⁴ | Y ² | 収率 | 有機金属化合物 |
|-------|----------------|----------------|-----|---------|
| 実施例10 | Ph | S | 68% | 式(a) |
| 実施例11 | p-tolyl | S | 67% | 式(b) |
| 実施例12 | p-Cl-Ph | S | 73% | 式(c) |
| 実施例13 | Ph | Se | 70% | 式(e) |

【0134】[評価結果] 実施例10～13においては、平均収率が約70%とやや低かったが、満足できる結果であった。

【0135】実施例14～17

三価遷移金属であるRuCl₃・3H₂O 0.006モルに対して、エタノール中で、還元剤であるZn (0.06モル) および1, 5シクロオクタジエン 0.06モルを加え室温で1時間攪拌し、濾過にて過剰のZnを除いた。得られた溶液をエバポレーションにて溶媒を取*

り除き、THFに再度溶解させトリシクロヘキシルホスフィン 0.012モルおよび式: R⁴ Y² CHCl₂ の化合物 0.006モルを加え、窒素気流下、60℃で、1時間反応させた。反応終了後、エバポレーションにて溶媒を除去し得られた固体を回収、洗浄して錯体を単離した。結果を表4に示す。

【0136】

【表4】

| | R ⁴ | Y ² | 収率 | 有機金属化合物 |
|-------|----------------|----------------|-----|---------|
| 実施例14 | Ph | S | 88% | 式(a) |
| 実施例15 | p-tolyl | S | 77% | 式(b) |
| 実施例16 | p-Cl-Ph | S | 73% | 式(c) |
| 実施例17 | Ph | Se | 82% | 式(e) |

【0137】実施例14～17においては、平均収率が約80%と高く、特に実施例14と実施例17では、80%以上と高収率であり、満足できる結果であった。

【0138】実施例18～21

ゼロ価の遷移金属錯体であるRu (η⁶-p-シメン) (η⁴-1, 5-シクロオクタジエン) 0.006モルに対して、トリシクロヘキシルホスフィン 0.012モルおよび式: R⁴ Y² CHCl₂ の化合物 0.006モル

を加え、トルエン 20gとともに100mlのフラスコ中で窒素気流下、60℃で12時間反応させた。反応終了後、エバポレーションにて溶媒を除去し得られた固体を回収、洗浄して有機金属化合物を単離した。結果を表5に示す。

【0139】

【表5】

| | R ⁴ | Y ² | 収率 | 有機金属化合物 |
|-------|----------------|----------------|-----|---------|
| 実施例18 | Ph | S | 91% | 式(a) |
| 実施例19 | p-Me-Ph | S | 87% | 式(b) |
| 実施例20 | Cy | S | 88% | 式(f) |
| 実施例21 | Ph | Se | 82% | 式(e) |

【0140】[評価結果] 実施例18～21においては、すべての実施例において収率が80%以上であり、特に実施例18では91%と高収率であり、満足できる結果であった。

【0141】実施例22～23

三価遷移金属錯体であるRuCl₃・3H₂O (0.006モル) に対して、エタノール中 (20mL) で、還元剤である炭酸ナトリウム (0.06モル)、トリシクロヘキシルホスフィン (0.012モル) および式: R⁴ Y² CHCl₂ の化合物 (0.006モル) を加え、さらに還元助剤としてシクロオクタジエン (0.06モル) を加えて100mlのフラスコ中で窒素気流下、60℃で、6時間反応させた。反応終了後、沈殿をろ過にて除去したのち、エバポレーションにて溶媒を除去し得られた固体を回収、洗浄して錯体を単離した。結果を表

6に示す。

【0142】実施例24～25

二価遷移金属錯体である [RuCl₂ {η⁶-CH (C₆H₅)₂ C₆H₄CH₃}]₂ (0.006モル) に対して、トルエン (20mL) 中で、還元剤である炭酸ナトリウム (0.06モル)、トリシクロヘキシルホスフィン (0.012モル) および式: R⁴ Y² CHCl₂ の化合物 (0.006モル) を加え、さらに還元助剤としてエタノール 1mLを加えて100mlのフラスコ中で窒素気流下、60℃で6時間反応させた。反応終了後、沈殿をろ過にて除去したのち、エバポレーションにて溶媒を除去し得られた固体を回収、洗浄して単離した。結果を表6に示す。

【0143】

【表6】

| | R ⁴ | Y ² | 収率 | 有機金属化合物 |
|-------|----------------|----------------|-----|---------|
| 実施例22 | Ph | S | 82% | 式(a) |
| 実施例23 | p-Me-Ph | S | 81% | 式(b) |
| 実施例24 | Ph | S | 84% | 式(a) |
| 実施例25 | p-Me-Ph | S | 78% | 式(b) |

【0144】【評価結果】実施例22～25においては、平均収率が80%以上となり、還元助剤による効果が見られた。

【0145】実施例26～30

ゼロ価の遷移金属錯体であるRu(η^6 -p-シメン) (1,5-シクロオクタジエン) 0.006モルに対して、中性配位子0.012モルおよび式：R¹Y¹

¹CHCl₂の化合物0.006モルを加え、ベンゼン*

*20gとともに100mlのフラスコ中で窒素気流下、50℃で3時間反応させた。反応終了後、エバポレーションにて溶媒を除去し得られた固体を回収、洗浄して有機金属化合物を単離した。結果を表6に示す。なお、同様な条件で実験した実施例18～21のデータについても、比較参照のために再度、記載した。

【0146】

【表7】

| | R ¹ | Y ¹ | 中性配位子 | 収率 | 有機金属化合物 |
|-------|------------------|----------------|------------------|-----|---------|
| 実施例18 | Ph | S | PCy ₃ | 91% | 式(a) |
| 実施例19 | p-Me-Ph | S | PCy ₃ | 87% | 式(b) |
| 実施例20 | Cy | S | PCy ₃ | 88% | 式(f) |
| 実施例21 | Ph | Se | PCy ₃ | 82% | 式(e) |
| 実施例26 | p-Cl-Ph | S | PCy ₃ | 70% | 式(c) |
| 実施例27 | p-MeO-Ph | S | PCy ₃ | 80% | 式(g) |
| 実施例28 | Ph | S | IMes | 35% | 式(h) |
| 実施例29 | N(carbazole) | N | PCy ₃ | 45% | 式(i) |
| 実施例30 | N(pyrrolidinone) | N | PCy ₃ | 48% | 式(j) |

Cy = シクロヘキシル基

PCy₃ = トリシクロヘキシルホスフィン

IMes = N, N'-ジメチルイミダゾリル-2-イリデン

【0147】【評価結果】実施例18～21および実施例27においては、収率が80%以上であり、満足できる結果であった。実施例26においても、約70%の収率で生成が確認された。一方、実施例28～30においては、収率がさほど高くはないものの、中性配位子がイミダゾリウム-2-イリデン配位子やYが窒素であるものの合成が確認されたことは意義深い。

【0148】実施例31～29

ゼロ価の遷移金属錯体の種類を変えて実験を行った。ゼロ価の遷移金属錯体0.006モルに対して、中性配位子(PCy₃ = トリシクロヘキシルホスフィン) 0.012

※12モルおよび式：R¹Y¹CHCl₂ (PhSCHCl₂)の化合物0.006モルを加え、ベンゼン20gとともに100mlのフラスコ中で窒素気流下、表7に示す温度および時間で反応させた。反応終了後、エバポレーションにて溶媒を除去し得られた固体を回収、洗浄して有機金属化合物(全て、式(a)で示す化合物)を単離した。結果を表8に示す。なお、同様な条件で実験した実施例1、6及び18のデータについても、比較参照のために再度、記載した。

【0149】

【表8】

| | ゼロ価の遷移金属錯体 | 反応温度 | 反応時間 | 収率 | 有機金属化合物 |
|-------|----------------------|------|------|-----|---------|
| 実施例1 | Ru(benzene)(chd) | 50℃ | 3h | 87% | 式(a) |
| 実施例6 | Ru(cod)(cot) | 60℃ | 6h | 73% | 式(a) |
| 実施例18 | Ru(p-cymene)(cod) | 60℃ | 12h | 91% | 式(a) |
| 実施例31 | Ru(benzene)(cod) | 60℃ | 12h | 74% | 式(a) |
| 実施例32 | Ru(p-cymene)(chd) | 60℃ | 12h | 68% | 式(a) |
| 実施例33 | Ru(naphthalene)(cod) | 40℃ | 12h | 73% | 式(a) |

chd = 1, 3-cyclohexadiene

cod = 1, 5-cyclooctadiene

【0150】【評価結果】各種0価錯体において高収率で目的生成物が得られることが確認された。特に実施例18においては、91%と高収率で目的物が得られ、非

常に満足出来る結果であった。また、これらの0価錯体自体の合成収率は、下記のようになっており、合成収率面からも実施例18が、非常によい前駆体であることが

確認された。

| 0 価錯体名 | 合成収率 | 使用した実施例 |
|------------------------|------|---------|
| Ru (benzene) (chd) | 61% | 実施例 1 |
| Ru (cod) (cot) | 82% | 実施例 6 |
| Ru (p-cymene) (cod) | 91% | 実施例 18 |
| Ru (benzene) (cod) | 66% | 実施例 31 |
| Ru (p-cymene) (chd) | 20% | 実施例 32 |
| Ru (naphthalene) (cod) | 50% | 実施例 33 |

【0151】実施例 34

ゼロ価の遷移金属錯体である Ru (η^6 -p-シメン) (η^4 -1, 5-シクロオクタジエン) 1.3 mmol に対して、トリシクロヘキシルホスフィン 2.59 mmol および PhSCHCl₂ 1.3 mmol 加え、ベンゼン 10 mL とともに 30 mL のナスフラスコ中で窒素気流下、60℃で 12 時間反応させた。反応終了後、エバポレーションにて溶媒を除去し、得られた固体を回収してジクロロ [ビストリシクロヘキシルホスフィン] フェニルチオメチルテニウムを収率 93% で単離した。得られた錯体 0.02 mmol を用いて 200 mL シュレンクフラスコ中でノルボルネン 20 mmol / トルエン 100 mL 溶液の重合を室温で 1 時間行った。結果を表 9 に示す

【0152】実施例 35

実施例 34 で得られたジクロロ [ビストリシクロヘキシルホスフィン] フェニルチオメチルテニウム 1 mmol を -78℃ のメタノール 10 mL で洗浄し乾燥後に回収された錯体を用いて、実施例 34 と同様にノルボルネンの重合を試みた。結果を表 9 に示す。

* 【0153】比較例 1

Organometallics, 2002, 21, 2153-2164 に記載の合成方法に従いジクロロ [ビストリシクロヘキシルホスフィン] フェニルチオメチルテニウムを合成し、再結晶は行わずに、実施例 34 の場合と同様に溶媒除去により錯体を単離した。得られた錯体を実施例 34 の場合と同様にノルボルネンの重合に用いた。結果を表 9 に示す

【0154】比較例 2、3

比較例 1 で得られた錯体 1 mmol を、実施例 35 と同様に -78℃ のメタノール 10 mL で洗浄し、乾燥後に得られた固体を用いて、実施例 34 と同様にノルボルネンの重合を試みた (比較例 2)。また、残りの錯体を再度 -78℃ のメタノール 10 mL で洗浄し、乾燥後に得られた固体を用いて、実施例 34 の場合と同様にノルボルネンの重合を試みた (比較例 3)。結果を表 9 に示す。

【0155】

【表 9】

*

| | メタノールによる洗浄 | 洗浄後の有機金属化合物の回収率 | モノマーの有無 | 重合収率 | Mn |
|--------|------------|-----------------|---------|-------|------|
| 実施例 34 | 不実施 | 生成物のまま | 無し | > 99% | 20 万 |
| 実施例 35 | 1 回実施 | 90% | 無し | > 99% | 20 万 |
| 比較例 1 | 不実施 | 生成物のまま | 有り | 68% | 5 万 |
| 比較例 2 | 1 回実施 | 90% | 減量 | 75% | 13 万 |
| 比較例 3 | 2 回実施 | 81% | 更に減量 | 88% | 15 万 |

【0156】【評価結果】実施例 34 では、得られた生成物 (ジクロロ [ビストリシクロヘキシルホスフィン] フェニルチオメチルテニウム) から、溶媒を除去しただけでメタノール洗浄は行っていないが、ノルボルネン重合体の収率は 99% 以上であり、非常にすぐれている。実施例 35 では、得られた生成物 (ジクロロ [ビストリシクロヘキシルホスフィン] フェニルチオメチルテニウム) から、溶媒を除去し、更にメタノール洗浄は行っているが、ノルボルネン重合体の収率は 99% 以上と実施例 34 と同じ程度である。すなわち、本発明の生成物 (ジクロロ [ビストリシクロヘキシルホスフィン] フェニルチオメチルテニウム) は、メタノール洗浄を行わなくとも、ノルボルネン重合体の収率が非常に高く、比較例 1 の従来方法による収率 68% と比較し、非常にすぐれている。

【0157】一方、比較例 1 では、生成物そのままで、

ノルボルネンの重合触媒として使用した場合であるが、重合収率は 68% と非常に低い。この原因は、生成物中に重合を阻害するモノマーが多量残存しているからだと思われる。また比較例 2 では、生成物を 1 回メタノールで洗浄しているが、洗浄回収率が 90% であり、若干のモノマー等の不純物を除去するため錯体をロスしており、重合収率は 68% から 75% に増加したものの、実施例 34 と比較すれば非常に劣っており、本発明が従来技術より非常に優れていることを証明する証拠となつてい

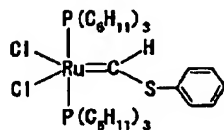
50

31

【0158】なお、実施例 1～30 にて得られた式 (a)～(j) の有機金属化合物の化学式を以下に示す。

【0159】

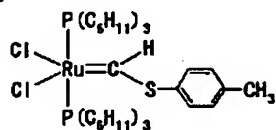
【化 32】



式 (a)

【0160】

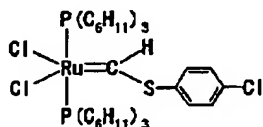
【化 33】



式 (b)

【0161】

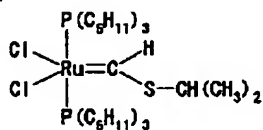
【化 34】



式 (c)

【0162】

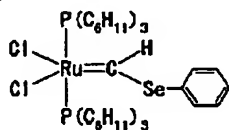
【化 35】



式 (d)

【0163】

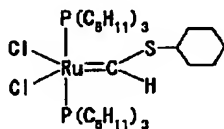
【化 36】



式 (e)

【0164】

【化 37】

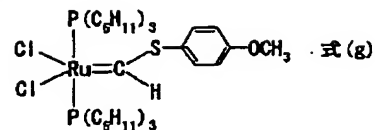


式 (f)

【0165】

32

【化 38】

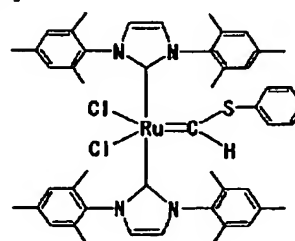


式 (g)

【0166】

【化 39】

10

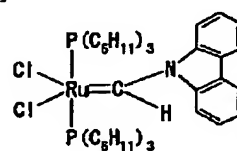


式 (h)

【0167】

【化 40】

20

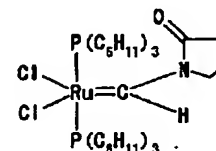


式 (i)

【0168】

【化 41】

30



式 (j)

【0169】

【発明の効果】本発明によれば、ジシクロペンタジエンの様な分子内に歪みのあるオレフィンの開環メタセシス重合によるポリオレフィンの製造や、閉環メタセシス反応によるエポチロン類の合成等に利用できる触媒として有用な有機金属化合物が、比較的簡単な化学構造であり入手が容易な出発物質を用いて、効率よくしかも安価に合成できるので有用である。また、従来法では不純物として同伴する恐れのあるビニルヘテロ化合物、若しくは交換されたビニル化合物が系中に共存する可能性は全くなく、反応溶液から活性の高い有機金属化合物を簡単に単離することが可能であり、これを重合触媒として用いノルボルネン系モノマーを重合すると、重合収率が非常に高い効果がある。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

キーワード (参考)

C 0 7 F 15/00

C 0 7 F 15/00

D

(72)発明者 小澤 文幸

大阪府大阪市住吉区杉本 3-3-138 大

阪市立大学内

(72)発明者 片山 博之

大阪府大阪市住吉区杉本 3-3-138 大

阪市立大学内

F ターム (参考) 4G069 AA08 BA21A BA21B BA27A

BA27B BA27C BC29A BC29C

BC70B BE05A BE06A BE13A

BE13B BE14A BE21A BE21B

BE33A BE33B BE36A BE37B

BE38B CB25 DA02 FA01

FC02

4H050 AA02 AC90 WB11 WB21